

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-141696
(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.CI. G01N 27/416
G01N 27/41

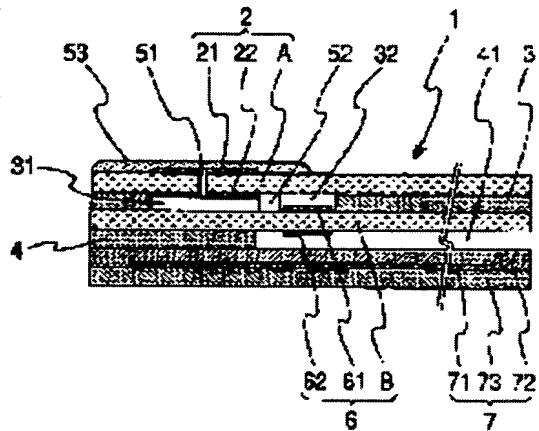
(21)Application number : 11-327892 (71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP
(22)Date of filing : 18.11.1999 (72)Inventor : IMAMURA HIROO
MIZUTANI KEIGO
MAKINO TASUKE
SAITO TOSHIKATA

(54) GAS-DETECTING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly accurate and highly reliable gas-detecting apparatus by shortening a time required for stabilizing a sensor cell current value which detects an NOx concentration.

SOLUTION: In the gas-detecting apparatus of a constitution in which, while a first inner space 31 is controlled to a low oxygen concentration by an oxygen pump cell 2 comprising a solid electrolyte A and a pair of electrodes 21 and 22, the NOx concentration in an exhaust gas introduced to a second inner space 32 is measured by an NOx sensor cell 6 comprised of a solid electrolyte B and a pair of electrodes 61 and 62. A first detecting electrode 61 of the NOx sensor cell 6 is constituted of an Rh or a Pt-Rh electrode or the like of a high NOx-dissolving efficiency. When the sensor starts operating, a second control voltage V2 higher than a normal first control voltage V1 is impressed for a predetermined time to the NOx sensor cell 6, thereby removing the oxygen adsorbing to the first detecting electrode 61. Thereafter, the voltage is switched to the normal first control voltage V1. A stabilization time is thus shortened.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-141696

(P2001-141696A)

(43)公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 1 N 27/416
27/41

識別記号

F I

G 0 1 N 27/46

マーク(参考)

3 3 1
3 2 5 N

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全11頁)

(21)出願番号 特願平11-327892

(22)出願日 平成11年11月18日 (1999.11.18)

(71)出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 今村 弘男

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(74)代理人 100067596

弁理士 伊藤 求馬

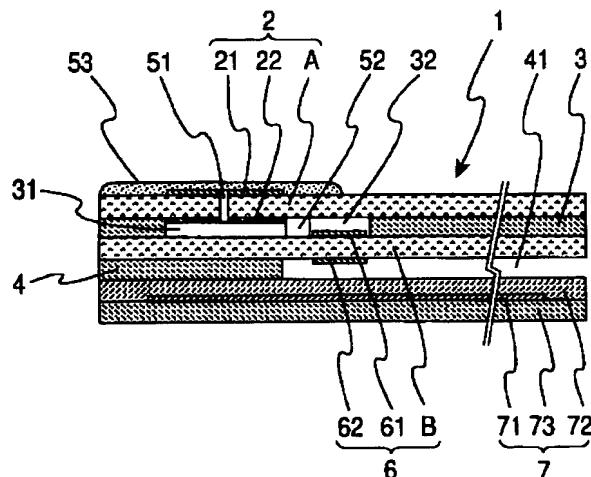
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス検出装置

(57)【要約】

【課題】 NO_x濃度を検出するセンサセル電流値の安定化に要する時間を短縮して、高精度で信頼性の高いガス検出装置を提供する。

【解決手段】 固体電解質Aと一対の電極21、22からなる酸素ポンプセル2で第1内部空間31内を低酸素濃度に制御し、第2内部空間32に導かれた排気ガス中のNO_x濃度を、固体電解質Bと一対の電極61、62からなるNO_xセンサセル6で測定する構成において、NO_xセンサセル6の第1検出電極61をNO_x分解性能の高いRhまたはPt-Rh電極等で構成し、センサ起動時に、NO_xセンサセル6に通常の第1制御電圧V1より高い第2制御電圧V2を所定時間印加して、第1検出電極61に吸着した酸素を除去する。その後、通常の第1制御電圧V1に切り替えることで、安定時間を短縮する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素および組成中に酸素を含む特定ガス成分が存在する被測定ガス中の、上記特定ガス成分濃度を検出するためのガス検出装置であって、

上記被測定ガスが所定の拡散抵抗の下に導入される内部空間と、

酸素イオン導電性の固体電解質の表面に形成した一対の電極のうち、一方の電極を上記特定ガス成分の還元分解に対し不活性な電極として、上記内部空間に露出するように配置し、上記一対の電極への通電により上記内部空間内の酸素濃度を制御する酸素ポンプ部と、酸素イオン導電性の固体電解質の表面に形成した一対の電極のうち、一方の電極を、上記特定ガス成分の還元分解に対し活性な電極として、上記内部空間に露出するように配置し、上記一対の電極に所定の制御電圧を印加した時に、上記特定ガス成分の還元分解により生成する酸素量から上記特定ガス成分濃度を検出するガス濃度検出部とを備え、

装置起動時に上記ガス濃度検出部の上記一方の電極に吸着している酸素を除去する手段を設けたことを特徴とするガス検出装置。

【請求項2】 上記酸素を除去する手段として、上記ガス濃度検出部の上記一対の電極間に印加する電圧を制御する制御手段を設けて、上記制御手段により、起動時に上記一対の電極間に印加される電圧を、上記所定の制御電圧より高くする制御を行う請求項1記載のガス検出装置。

【請求項3】 上記酸素を除去する手段として、上記被測定ガス中に可燃性ガスを導入する可燃性ガス導入手段を設けて、上記可燃性ガス導入手段により、起動時に上記被測定ガス中に可燃性ガスを導入する請求項1記載のガス検出装置。

【請求項4】 上記特定ガス成分が窒素酸化物であり、上記ガス濃度検出部の上記一方の電極が、ロジウムまたは白金とロジウムを主成分金属として含有する請求項1ないし3のいずれか記載のガス検出装置。

【請求項5】 上記酸素ポンプ部の上記一方の電極が、白金と金を主成分金属として含有する請求項4記載のガス検出装置。

【請求項6】 上記内部空間が、被測定ガス存在空間と第1拡散抵抗手段により連通する第1内部空間と、この第1内部空間と第2拡散抵抗手段により連通する第2内部空間からなり、

上記酸素ポンプ部の上記一方の電極を上記第1内部空間に露出させて、上記第1内部空間内の酸素を排出するように上記一対の電極間に電流を流すことにより上記第1内部空間の酸素濃度を所定の低濃度に制御するとともに、

上記ガス濃度検出部の上記一方の電極を上記第2内部空間に露出させて、上記一対の電極間に所定の電圧を印加

したときに、上記特定ガス成分の還元分解により生成する酸素に基づいて両電極間を流れる酸素イオン電流値から被測定ガス中の上記特定ガス成分濃度を検出する請求項1ないし3のいずれか記載のガス検出装置。

【請求項7】 酸素イオン導電性の固体電解質の表面に形成した一対の電極のうち、一方の電極を上記第1内部空間に露出するように、他方の電極を基準酸素濃度ガス存在空間に露出するように配置し、上記一対の電極間に発生する起電力から上記第1内部空間の酸素濃度を検出する酸素濃度検出部を有し、該酸素濃度検出部によって検知された酸素濃度により、上記酸素ポンプ部への通電量を制御する請求項6記載のガス検出装置。

【請求項8】 上記被測定ガスが内燃機関の排気ガスであり、上記可燃性ガス導入手段が、排気通路に可燃性ガスの導入路を設けてまたは内燃機関の空燃比を調整して上記排気ガスを可燃性ガス過多の状態とするものである請求項3記載のガス検出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素を含む被測定ガス中の特定ガス成分濃度を測定するガス検出装置に関し、特に内燃機関の排気ガス中の窒素酸化物を検出するのに適したガス検出装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】大気汚染防止のため、自動車エンジン等からの排気ガスに対する規制が年々厳しくなっており、排気ガス中の有害成分を低減する手段として、例えば、エンジンの燃焼制御により有害成分の発生を抑制するシステムや、触媒コンバータを用いて有害成分を浄化するシステムが実用化されている。近年、これらシステムにおいて、排気ガス中の有害成分である窒素酸化物（NO_x）濃度を直接検出して、燃焼制御や触媒劣化の判定等に利用することが検討されている。例えば、排気ガス中のNO_x濃度から燃焼状態を知り、燃料噴射やEGR率等をフィードバック制御することができれば、燃焼制御をより正確に行って有害成分を低減することが可能である。また、排気ガス浄化用触媒コンバータの下流側のNO_x濃度を測定することによって、当該触媒コンバータに担持された触媒の劣化を容易に判定することができる。

【0003】そこで、燃焼状態や触媒状態のモニタ用に、排気ガス中のNO_x濃度を直接かつ精度よく検出できるガス検出装置が望まれている。従来、NO_xのように組成中に酸素を含むガスを直接検出することの可能なガス検出装置として、酸素イオン導電性の固体電解質を用いた限界電流式のガス検出装置が知られている。その構成の一例を図14に示すと、ガス検出装置は、固体電解質101と固体電解質102の間に配したスペーサ内に形成される内部空間103を有し、この内部空間103にはピンホール104を通じて被測定ガスである

排気ガスが導入されるようになしてある。固体電解質体101とその上下面の電極101a、101bは、酸素ポンプセルを構成しており、図のような方向で電圧を印加すると、内部空間103内の酸素が固体電解質101内を通過して外部に排出され、内部空間103内が所定の低酸素濃度に制御される。

【0004】一方、固体電解質体102とその上下面の電極102a、102bでセンサセルを構成しており、内部空間103に面する電極102aをNO_xに対し還元活性な電極材で構成すると、NO_xが電極102a上で窒素と酸素に分解して新たな酸素が生成する。内部空間103内は酸素ポンプセルによって所定の低酸素濃度に制御されているから、電極102a、102b間に所定の制御電圧を印加した時に流れる電流の増減を測定することで、排気ガス中のNO_x濃度を検出することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記構成のガス検出装置では、酸素ポンプセルを用いて内部空間103内の酸素濃度を制御する際、NO_xの分解が生じないように、酸素ポンプセルの内部空間103に面する電極101bを、NO_xに対し不活性なPt-Au電極で構成している。また、センサセルの内部空間103に面する電極102aとしては、従来よりNO_xに対し還元活性なPt電極が使用されているが、近年、Pt電極に比べて還元分解性能が高い、RhまたはPt-Rh電極を用いることが検討されている。

【0006】ところが、RhまたはPt-Rh電極を用いた場合、Pt電極に比べて、起動時にセンサセル出力が安定するまでの時間が長くなることが判明した。上記構成のNO_x検出装置において、RhまたはPt-Rh電極を用いた時の、センサ起動時の出力電流値は、図7(A)に示すように変化し、所定の制御電圧(0.5V)を印加した後、センサセル電流値が安定するまでに、2~3分を要している。これは、Rhを含む電極が雰囲気中のO₂を吸着しやすく、起動時に電極に吸着しているO₂の分解に基づく電流によって、出力電流値が増加するためと考えられる。図6は、Pt-Rh電極のPt/Rh比と安定時間の関係を示したもので、Rh含有量の増加とともに、安定時間が長くなっている。このため、エンジン始動時に、NO_x濃度を用いて燃焼制御システムや触媒コンバータシステム等のモニタを行うことができないという問題が生じている。

【0007】本発明の目的は、NO_xの分解電極にRhまたはPt-Rh電極を用いた時の、センサセル電流値の安定化を要する時間を短縮して、高精度で信頼性の高いガス検出装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、酸素および組成中に酸素を含む特定ガス成分が存在する被測

定ガス中の、上記特定ガス成分濃度を検出するためのガス検出装置であり、上記被測定ガスが所定の拡散抵抗の下に導入される内部空間と、酸素イオン導電性の固体電解質体の表面に形成した一対の電極のうち、一方の電極を上記特定ガス成分の還元分解に対し不活性な電極として、上記内部空間に露出するように配置し、上記一対の電極への通電により上記内部空間内の酸素濃度を制御する酸素ポンプ部と、酸素イオン導電性の固体電解質体の表面に形成した一対の電極のうち、一方の電極を、上記特定ガス成分の還元分解に対し活性な電極として、上記内部空間に露出するように配置し、上記一対の電極に所定の制御電圧を印加した時に、上記特定ガス成分の還元分解により生成する酸素量から上記特定ガス成分濃度を検出するガス濃度検出部とを備え、装置起動時に上記ガス濃度検出部の上記一方の電極に吸着している酸素を除去する手段を設けたことを特徴とする。

【0009】上記構成のガス検出装置では、装置起動時に、上記酸素を除去する手段によって、上記ガス濃度検出部の上記一方の電極に吸着している酸素を除去する。特定ガス成分の検出に際し、被測定ガス中に含まれる酸素が上記一方の電極に吸着していると、電圧印加により酸素の分解が生じて出力電流値が変動し、安定化に長い時間を要する。本発明では、吸着酸素を予め除去することによって、安定時間を短縮することができ、起動直後から、精度よく特定ガス成分の濃度を検出可能である。よって、エンジン始動時の各種システムのモニタが可能で、システムの信頼性を向上させる。

【0010】請求項2の発明では、上記酸素を除去する手段として、上記ガス濃度検出部の上記一対の電極間に印加する電圧を制御する制御手段を設ける。上記制御手段は、センサ起動時に上記一対の電極間に印加される電圧を、上記所定の制御電圧より高くする制御を行うものであり、これにより、上記ガス濃度検出部の上記一方の電極に吸着している酸素を速やかに分解して、除去することができる。

【0011】請求項3の発明では、上記酸素を除去する手段として、上記被測定ガス中に可燃性ガスを導入する可燃性ガス導入手段を設ける。上記可燃性ガス導入手段により、センサ起動時に上記被測定ガス中に可燃性ガスを導入するものであり、この可燃性ガスと、上記ガス濃度検出部の上記一方の電極に吸着している酸素を反応させることによって、酸素を速やかに除去することができる。

【0012】請求項4のように、具体的には、検出しようとする上記特定ガス成分として、窒素酸化物が挙げられる。この時、上記ガス濃度検出部の上記一方の電極を、ロジウムまたは白金とロジウムを主成分金属として含有する電極材で構成すると、窒素酸化物に対する還元分解性能が高く、ガス検出装置の検出精度が向上する。また、請求項5のように、上記酸素ポンプ部の上記一方

の電極は、窒素酸化物の還元分解に対し不活性な、白金と金を主成分金属として含有する電極材を用いることができる。

【0013】請求項6の構成では、上記内部空間を、被測定ガス存在空間と第1拡散抵抗手段により連通する第1内部空間と、この第1内部空間と第2拡散抵抗手段により連通する第2内部空間とに区画し、上記酸素ポンプ部の上記一方の電極を上記第1内部空間に露出させて、上記第1内部空間内の酸素を排出するように上記一対の電極間に電流を流すことにより上記第1内部空間の酸素濃度を所定の低濃度に制御する。また、上記ガス濃度検出部の上記一方の電極を上記第2内部空間に露出させて、上記一対の電極間に所定の電圧を印加したときに、上記特定ガス成分の還元分解により生成する酸素に基づいて両電極間に流れる酸素イオン電流値から被測定ガス中の上記特定ガス成分濃度を検出する。

【0014】このように、上記内部空間を、第2拡散抵抗手段により連通する第1および第2内部空間に区画した構成とすることもできる。この時、上記酸素ポンプ部にて所定の低酸素濃度に制御された第1内部空間内の雰囲気が、第2拡散抵抗手段を経て第2内部空間に拡散し、第2内部空間の雰囲気が安定するので、より精度よい検出が可能である。

【0015】請求項7の構成では、酸素イオン導電性の固体電解質体の表面に形成した一対の電極のうち、一方の電極を上記第1内部空間に露出するように、他方の電極を基準酸素濃度ガス存在空間に露出するように配置し、上記一対の電極間に発生する起電力から上記第1内部空間の酸素濃度を検出する酸素濃度検出部を設ける。この酸素濃度検出部によって検知された酸素濃度により、上記酸素ポンプ部への通電量を制御することで、第1内部空間の酸素濃度を所定値に制御することができる。

【0016】請求項8の構成では、上記被測定ガスとして内燃機関の排気ガスを用いる。そして、上記可燃性ガス導入手段を、排気通路に可燃性ガスの導入路を設けてまたは内燃機関の空燃比を調整して上記排気ガスを可燃性ガス過多の状態とするものとする。内燃機関の排気ガス中の特定ガス成分を検出する場合には、排気通路に可燃性ガスを導入したり、内燃機関に導入される空燃比を燃料過多となるようにすることで、排気ガス中に容易に可燃性ガスを導入し、酸素と反応させることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明を適用した窒素酸化物（NO_x）検出用のガス検出装置の一実施の形態を図面を用いて説明する。図3はガス検出装置の本体部の全体断面図であり、筒状ハウジングH内に絶縁材に外周を保持せしめてガス検出部1が収納されている。該ガス検出部1は細長い平板状で、その先端部（図の下端部）は、上記ハウジングHより突出して図の下方に延び、ハウジング

Hの下端に固定される容器状の排気カバーH1内に位置している。上記排気カバーH1は、ステンレス製の内部カバーH11と外部カバーH12の二重構造となっており、これらカバーH11、H12の側壁および底壁には、被測定ガスである排気ガスを排気カバーH1内に取り込むための排気口H13、H14がそれぞれ形成してある。

【0018】上記ハウジングHの上端には、筒状のメインカバーH21とその後端部を被うサブカバーH22とからなる大気カバーH2が固定されており、ハウジングHより突出する上記ガス検出部1の後端部（図の上端部）、および該後端部に接続されるリード線H3を保護している。上記メインカバーH21およびサブカバーH22には、側壁の対向位置に大気口H23、H24がそれぞれ形成され、これら大気口H23、H24より基準酸素濃度ガスである大気を、大気カバーH2内に取り込むようになしている。また、上記大気口H23、H24の形成部位において、メインカバーH21とサブカバーH22の間には、防水のための撓水性フィルタH25が配設されている。上記リード線H3の他端は、上記大気カバーH2の上端開口より外部に延びている。

【0019】図1、2は上記ガス検出部1先端部の模式的な断面図および展開図である。上記ガス検出部1は、図のように、固体電解質体Aと一対の電極21、22からなる酸素ポンプ部としての酸素ポンプセル2の下方に、第1内部空間31、第2内部空間31を形成するスペーサ3、固体電解質体Bと一対の電極61、62からなるガス濃度検出部としてのNO_xセンサセル6、大気ダクト41を形成するスペーサ4、各セルを加熱するためのヒータ7を、順に積層して構成される。

【0020】図1、2において、上記酸素ポンプセル2は、第1内部空間31内の酸素濃度を所定濃度に制御するためのもので、シート状に成形したジルコニア等の酸素イオン導電性の固体電解質体Aと、その上下面の対向位置に、スクリーン印刷等により形成した一対の電極21、22からなる。上記一対の電極21、22のうち、上方の第1ポンプ電極21は、被測定ガス存在空間、すなわち図3における排気カバーH1内空間に露出している。この第1ポンプ電極21としては、例えば白金（Pt）等の貴金属を含む多孔質サーメット電極が使用される。

【0021】一方、下方の第2ポンプ電極22は、第1内部空間31（図1）に露出している。第1内部空間31は、固体電解質体Aの下方に積層したアルミナ等となるスペーサ3に設けた抜き穴3a（図2）にて形成される。この第2ポンプ電極22には、酸素の還元分解に対して活性を有し、NO_xの還元分解に対して不活性であるように電極活性を調整した電極が好適に用いられる。具体的には、主金属成分として白金（Pt）と金（Au）を含有する電極、好ましくは、Pt-Au合金

粉末とジルコニア、アルミナ等のセラミックスからなる多孔質サーメット電極が好適に用いられる。

【0022】上記第1内部空間31は、上記固体電解質体Aおよび上記一対の電極21、22を貫通する第1拡散抵抗手段としてのピンホール51によって、被測定ガスが存在する排気カバーH1内空間(図3)に連通している。このピンホール51の大きさは、これを通過して上記第1内部空間31に導入される排気ガスの拡散速度が所定の速度となるように、適宜設定される。また、排気ガス側の上記第1ポンプ電極21およびピンホール51を被覆して、多孔質アルミナ等よりなる多孔質保護層53が形成してあり、電極21の被毒やピンホール51が排気ガスに含まれるスス等で目詰まりするのを防止している。

【0023】上記固体電解質体Aの上下表面には、図2のように、上記一対の電極21、22に接続するリード21a、22aが形成されている。なお、上記固体電解質体Aの電極形成部以外、特にリード形成部においては、固体電解質2とリード21a、22aの間にアルミナ等の絶縁層を介在させるのがよい。

【0024】上記NOxセンサセル6は、NOxの還元分解により生じる酸素量からNOx濃度を検出するもので、ジルコニア等よりなるシート状の固体電解質体Bと、その上下面の対向位置にスクリーン印刷等により形成した一対の電極61、62からなる。この一対の電極61、62のうち、上方の第1検出電極61は、第1内部空間31と第2拡散抵抗手段である連通孔52によって連通する第2内部空間32に露出している。これら連通孔52、第2内部空間32は、上記スペーサ3に設けた抜き穴3b、3c(図2)にて形成される。第1検出電極61は、NOxの還元分解に対して活性を有する電極が好適に用いられる。具体的には、主金属成分としてロジウム(Rh)またはPtとRhを含有する電極、好ましくは、Rh粉末またはPt-Rh合金粉末とジルコニア、アルミナ等のセラミックスからなる多孔質サーメット電極が用いられる。

【0025】一方、下方の第2検出電極62は大気が導入される大気ダクト41に面している。大気ダクト41は、アルミナ等よりなるスペーサ4に設けた切欠き4a(図2)にて形成され、大気ダクト41の右端開口は大気カバーH2内空間(図3)に連通している。この第2検出電極62は、例えばPt等の貴金属を含む多孔質サーメット電極からなる。

【0026】上記固体電解質体Bの上下表面には、一対の電極61、62に接続するリード61a、62aが形成されている。この場合も、上記固体電解質体Bの電極形成部以外、特にリード形成部において、固体電解質体Bとリード61a、62aの間にアルミナ等の絶縁層を介在させるのがよい。

【0027】上記ヒータ7は、アルミナ等からなるシ-

ト状の絶縁層72、73間にヒータ電極71を埋設してなる。ヒータ電極71は、例えば、Ptとアルミナ等のセラミックスとのサーメットにて形成される。ヒータ電極71にはリード71a(図2)が接続され、外部からの給電により発熱して、各セル2、6を活性化温度まで加熱する。

【0028】次に、上記構成のガス検出装置の動作原理を説明する。図1において、被測定ガスである排気ガスは、多孔質層53、ピンホール51を通過して第1内部空間31に導入される。排気ガス中には、酸素(O₂)、窒素酸化物(NOx)、二酸化炭素(CO₂)、水(H₂O)等のガス成分が含まれ、導入されるガス量は、多孔質層53、ピンホール51の拡散抵抗により決定される。酸素ポンプセル2の一対の電極21、22に、排気ガス側の第1ポンプ電極21が+極となるように電圧を印加すると、上記第1内部空間31側の第2ポンプ電極22上で排気ガス中の酸素が還元されて酸素イオンとなり、ポンピング作用により第1ポンプ電極21側に排出される。ここで、第2ポンプ電極22はNOxに対し不活性な電極(Pt-Au電極)であるため、NOxの分解は起こらない。

【0029】図4(A)は酸素ポンプセル2の電圧電流特性を示す図で、横軸は酸素ポンプセル印加電圧Vp、縦軸は酸素ポンプセル電流Ipである。図のように、酸素ポンプセル2は、酸素濃度に応じた限界電流特性を示し、限界電流検出域(Vp軸に平行な直線部分)は酸素濃度が濃いほど正電圧側にシフトする。従って、上記限界電流検出域を利用して正確な酸素ポンプとするには、酸素ポンプセル2への印加電圧は一定とせず、酸素濃度に応じて電圧を変化させることが望ましい。すなわち、図4(A)の酸素ポンプセル印加電圧Vpと酸素ポンプセル電流Ipの関係から、酸素ポンプセル電流Ipが限界電流となるように、酸素濃度に応じた電圧V0を印加することにより、第1内部空間31内の酸素濃度を所定の低濃度に制御できる。

【0030】ここで、図5のように、第1内部空間31内の酸素濃度を測定するための酸素濃度検出部たる酸素センサセル8を設け、その測定結果を基に、酸素ポンプセル2への印加電圧を制御することもできる。酸素センサセル8は、固体電解質体Bの上下表面に設けた一対の電極81、82を有し、上部電極82を第1内部空間31に、下部電極81を基準酸素濃度ガスである大気が存在する大気ダクト41に露出している。上部電極82はNOx不活性電極、例えば多孔質Pt-Au合金電極からなり、下部電極81は多孔質Pt電極からなる。酸素センサセル8では、一対の電極81、82間に第1内部空間31と基準酸素濃度ガスである大気ダクト41との酸素濃度差に基づく起電力が発生し、この大きさを測定することで、第1内部空間31内の酸素濃度を知ることができる。従って、この起電力が所定の一定値となるよ

うに、酸素ポンプセル2への通電量をフィードバック制御すれば、第1内部空間31内の酸素濃度を一定に制御できる。

【0031】このようにして、酸素ポンプセル2により、NO_x濃度検出に影響がない程度の低酸素濃度に制御された排気ガスは、連通孔52を通過して第2内部空間32に導入される。上記NO_xセンサセル6では、上記第2内部空間32に露出する第1検出電極61がNO_xに対して還元活性な電極(Rh電極またはPt-Rh電極)であるので、一対の電極61、62間に所定の制御電圧を印加すると、第1検出電極61上でNO_xが分解し、発生する酸素量に応じた酸素イオン電流が一対の電極61、62間に流れる。この電流値を測定することにより、排気ガス中のNO_x濃度を検出することができる。この時、大気ダクト41に露出する第2検出電極62が+極となるようにする。

【0032】理想的なNO_xセンサセル6の特性を図4(B)を用いて説明する。図のように、NO_xセンサセル6の電圧電流特性は、NO_x濃度に対し限界電流特性を示す。図中、横軸はNO_xセンサセル印加電圧V_s、縦軸はNO_xセンサセル電流I_sであり、限界電流検出域(V_s軸に平行な直線部分)にある所定の一定電圧V₁(例えば0.5V程度)を印加すると、NO_x濃度に応じた電流が流れ、この値からNO_x濃度を検出できる。なお、図4(A)、(B)の破線はH₂Oの分解による電流であり、精度よい検出を行うためには、酸素ポンプセル2およびNO_xセンサセル6の制御電圧V₀、V₁を、H₂Oの分解域より低い電圧とすることが望ましい。

【0033】ここで、本実施の形態のように、NO_xセンサセル6の第1検出電極61をRhまたはPt-Rh電極とした場合、ガス検出装置の起動からセンサセル出力が安定するまでの時間(安定時間)がPt電極に比べて長くなる。図6に示すように、Rh含有量が多いほど安定時間が長くなっている。Rhに霧囲気中のO₂が吸着して、その分解電流が流れるためと考えられる。また、図7(A)に、Pt-Rh電極(Rh50重量%)を用い、通常の制御電圧(0.5V)を印加した後のセンサセル電流の変化を示し、電圧印加直後のセンサセル電流が、吸着したO₂の分解電流によって、増大していることがわかる。センサセル電流値はその後急減するが、ほぼ一定値となるまでに200秒以上の時間を要している。

【0034】そこで、本発明では、O₂の分解電流による影響を取り除くために、起動に際して第1検出電極61に吸着しているO₂を強制的に除去する。O₂を除去する手段としては、NO_xセンサセル6の一対の電極61、62間に印加する電圧を制御する制御手段を設けて、O₂を電気化学的に除去する方法がある。すなわち、NO_xセンサセル6に通常の制御電圧(第1制御電

圧V1)よりも高い電圧(第2制御電圧V2)を印加して、強制的にO₂を分解、除去することができる。図7(B)は、電圧印加パターンの一例を示すもので、この例では、第1制御電圧V1を0.5V、第2制御電圧V2を1.0Vとし、図7(A)と同じPt-Rh電極を用いて、起動時に所定の時間、第2制御電圧V2を印加した後、第1制御電圧V1に切り替えて通常の制御に戻している。その結果、センサセル電流は第2制御電圧V2から第1制御電圧V1に切り替えた時点ではほぼ一定となり、図7(A)と比較してO₂の分解電流が流れている時間が短い、つまり安定時間が大幅に短縮できることが示されている。

【0035】図8は、NO_xセンサセル6への印加電圧を制御する上記制御手段の回路図を示すもので、スイッチSW1を接点P側に閉じると、第1制御電圧V1(例えば0.5V)が、接点Q側に閉じると、第2制御電圧V2(例えば1.0V)が、NO_xセンサセル6に印加されるようになしてある。従って、センサ起動時には、まず、スイッチSW1を接点Q側に切り替えてNO_xセンサセル6に第1制御電圧V1より高い第2制御電圧V2を印加し、所定時間経過後に、スイッチSW1を接点P側に切り替えて通常の制御を行う。この通常の制御では、NO_xセンサセル6に所定の一定電圧(第1の制御電圧V1)を印加した時に流れる電流値((V_a-V_b)/R₁)からNO_x濃度を測定する。

【0036】図9は、NO_xセンサセル6に第2制御電圧V2を印加する時間と安定時間の関係を示した図で(排気ガス条件: 5%O₂(リーン))、ある時点までは印加時間が長くなるほど安定時間は短くなるが、その後再び安定時間が長くなる傾向にある。このように、安定時間が印加時間に対して極小値を持つ原因是、印加時間が長いとリッチ霧囲気となり、排気ガスに含まれる可燃性ガス(H₂、HC等)が第1検出電極61に吸着してNO_xの分解を阻害するためと推測される。また、図9のように排気ガスがリーンである時、印加時間10秒で安定時間が最短の20秒となり、一方、排気ガスがリッチである時には、印加時間2秒で安定時間が最短の2.5秒となる。排気ガスの成分(リッチ、リーン)により印加時間の最適値が異なる原因是、可燃性ガス(H₂、HC等)が第1検出電極61に吸着したO₂と結合し、除去が促進されるためと考えられる。これらの結果から、第2制御電圧V2への印加時間は、安定時間が最短となるように、排気ガスの成分等に応じた最適値を選択することが望ましい。

【0037】図10に、第2制御電圧値と安定時間の関係を示す。図のように、第2制御電圧V2が高くなるほど安定時間は短くなるが、電圧が高くなるとNO_xセンサセル6を構成する固体電解質B(ジルコニア等)の分解が懸念される。本発明者等の評価によれば電圧が1.2Vより高いとジルコニアの分解電流が検出され、

従って、耐久性を向上させるためには、第2制御電圧V2を1.2V以下にすることが好ましい。

【0038】図11は、NO_xセンサセル6への印加電圧を制御する際の、電圧印加パターンの種々の例である。図11(A)は図7(B)に示したパターンと同じで、このように、固体電解質体Bが分解しない程度の一定の第2制御電圧V2を、所定時間印加する方法が最も効果的である。また、図11(B)のように、徐々に電圧を高くして第2制御電圧V2とし、所定時間保持した後に、徐々に第1制御電圧V1まで電圧を下げていくパターンや、図11(C)のように、電圧ゼロから第2制御電圧V2を経て第1制御電圧V2まで、緩やかな曲線状に電圧が変化するようにしてもよく、図11(D)とほぼ同等の効果が得られ、しかも印加電圧の急変による固体電解質体Bの劣化を防止することができる。あるいは、図11(D)のように、所定の期間、第2制御電圧V2と第1制御電圧V1を交互に切り替えてよく、センサ起動時に通常の制御電圧より高い電圧を印加するいずれの方法によても、効果が得られる。

【0039】また、第1検出電極61に吸着したO₂を除去する手段としては、上述したNO_xセンサセル6の印加電圧の制御手段の他、被測定ガスである排気ガス中に可燃性ガスを導入する可燃性ガス導入手段を設けて、吸着したO₂を可燃性ガスと反応させる方法がある。すなわち、センサ起動時に、所定時間、測定雰囲気を可燃性ガス過多の状態にすることで、第1検出電極61に吸着しているO₂を可燃性ガスと反応させて除去することができる。図12は、測定雰囲気を可燃性ガス過多の状態にした時間(リッチ時間)と安定時間の関係を示すもので、この例では、可燃性ガス過多の測定雰囲気をA/F1.2、その後の通常の測定雰囲気を5%O₂とした。図のように、可燃性ガス過多の状態が長くなるにつれて安定時間が短くなっている、所望の安定時間に応じて、可燃性ガスの導入量や可燃性ガス過多とする時間を適宜設定すればよい。

【0040】可燃性ガス導入手段の具体例としては、図13に示すように、本発明のガス検出装置をエンジンの排気通路9に設置した場合に、本体部の上流側に接続するガス導入路91を設けて、燃料ガス等の可燃性ガスを導入したり、あるいは、エンジンに吸入される混合気の空燃比を調整して、ガス検出装置に導入される排気ガスを可燃性ガス過多とすることでき、いずれも同様の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態のガス検出装置本体部の要部断面図である。

【図2】図1の展開図である。

【図3】ガス検出装置本体部の全体断面図である。

【図4】(A)は酸素ポンプセルの電圧電流特性図、(B)はNO_xセンサセルの電圧電流特性図である。

【図5】第2の実施の形態のガス検出装置の要部断面図である。

【図6】R h含有量と安定時間の関係を示す図である。

【図7】NO_xセンサセルの制御電圧とセンサセル電流の関係を示し、(A)は従来の制御によるセンサセル電流の変化を示す図、(B)は本発明の制御によるセンサセル電流の変化を示す図である。

【図8】NO_xセンサセルの制御回路図である。

【図9】第2制御電圧印加時間と安定時間の関係を示す図である。

【図10】第2制御電圧と安定時間の関係を示す図である。

【図11】(A)ないし(D)はNO_xセンサセルの電圧印加パターンを示す図である。

【図12】可燃性ガス過多の状態とするリッチ時間と安定時間の関係を示す図である。

【図13】可燃性ガス導入手段の具体的構成を示す図である。

【図14】従来のガス検出装置の要部断面図である。

【符号の説明】

A、B 固体電解質体

1 ガス検出部

2 酸素ポンプセル(酸素ポンプ部)

21、22 一対の電極

3 スペーサ

31 第1内部空間

32 第2内部空間

4 スペーサ

41 大気ダクト

5 固体電解質体

51 ピンホール(第1拡散抵抗手段)

52 連通孔(第2拡散抵抗手段)

53 多孔質保護層

6 NO_xセンサセル(ガス濃度検出部)

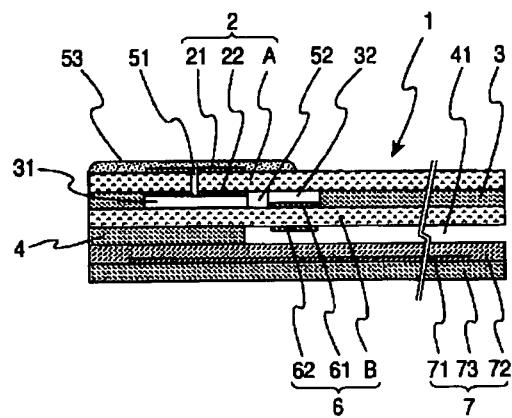
61、62 一対の電極

7 ヒータ部

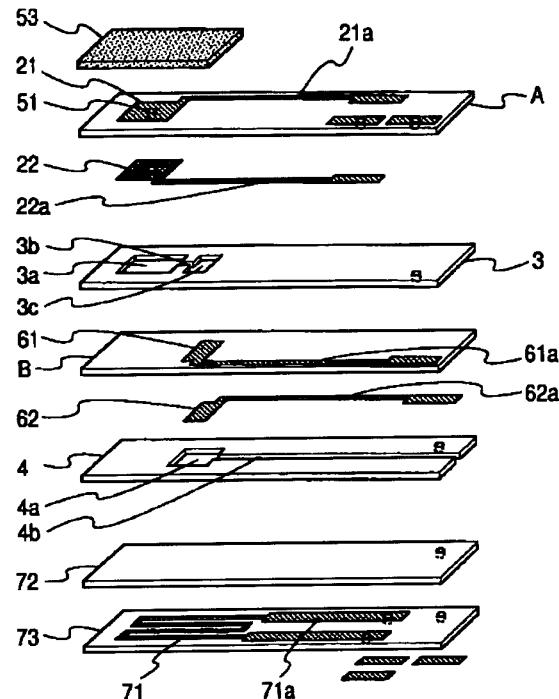
8 酸素センサセル(酸素濃度検出部)

81、82 一対の電極

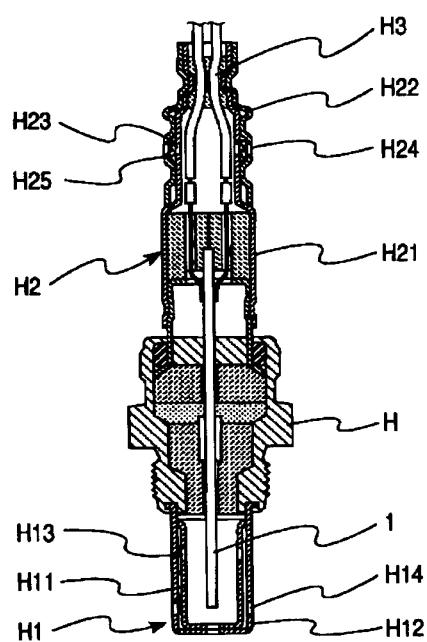
【図1】



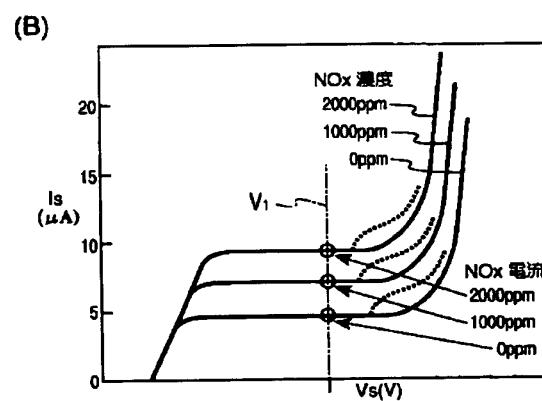
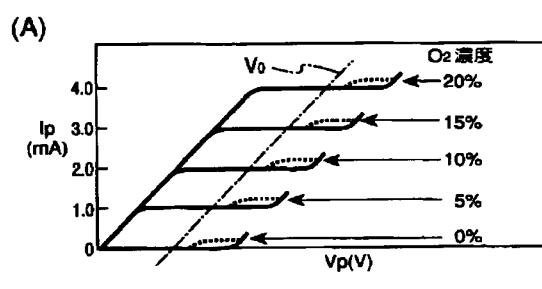
【図2】



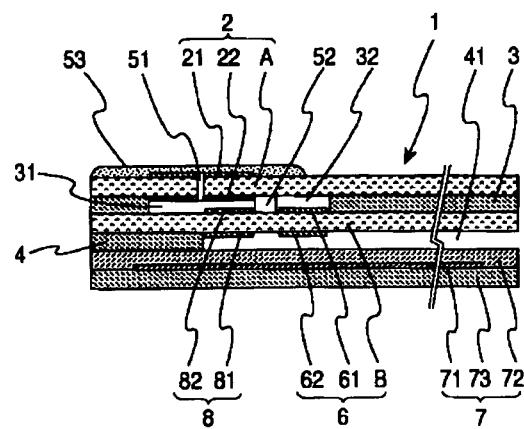
【図3】



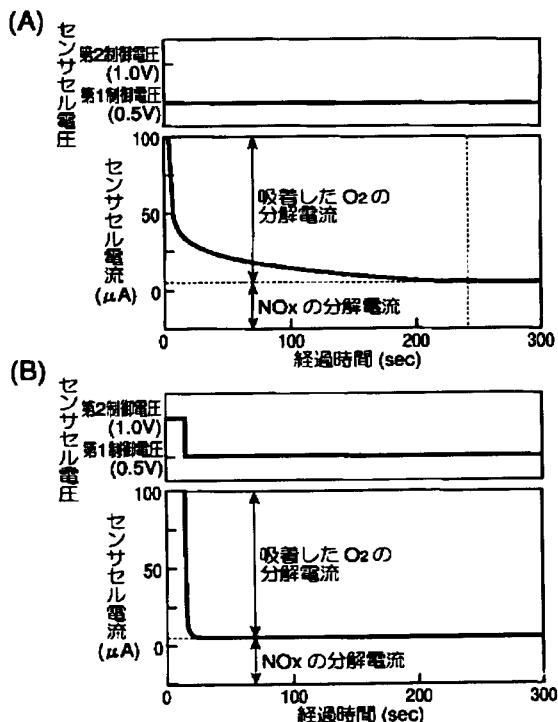
【図4】



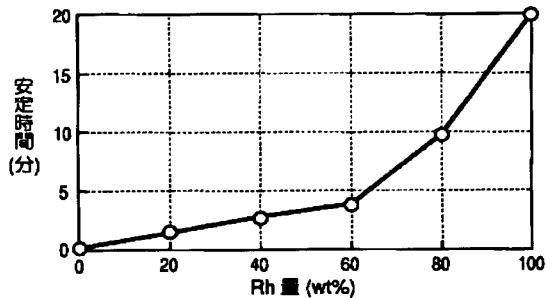
【図5】



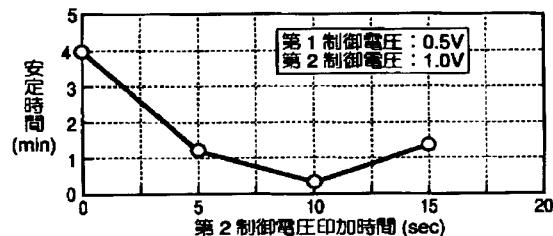
【図7】



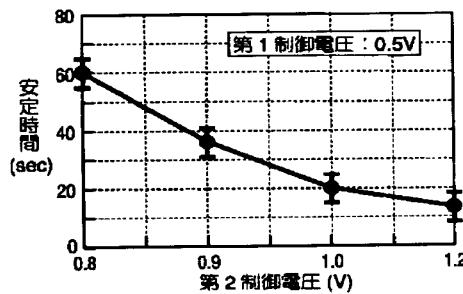
【図6】



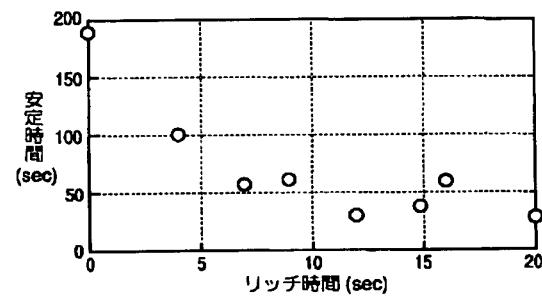
【図9】



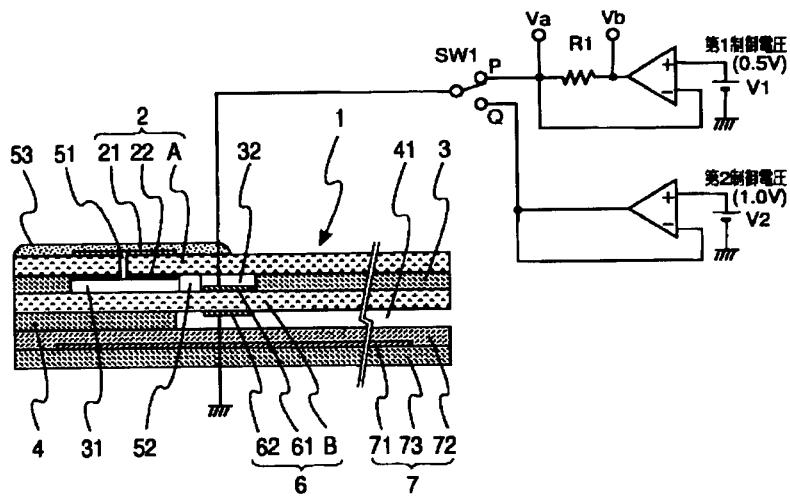
【図10】



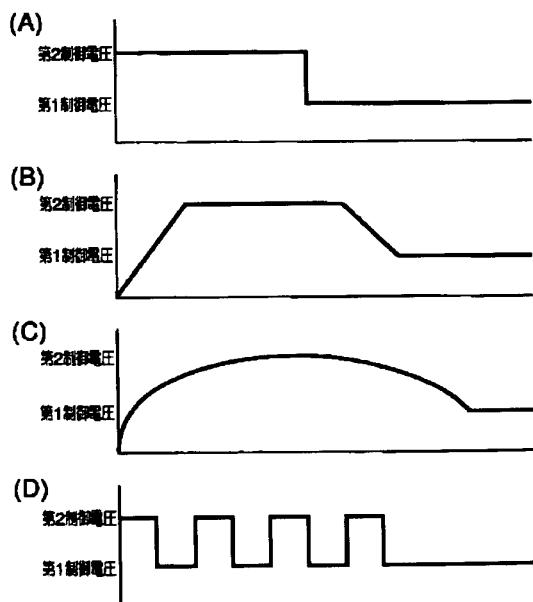
【図12】



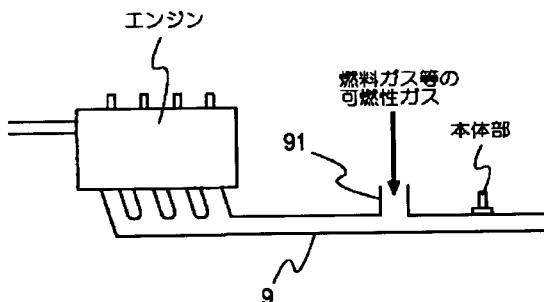
【図8】



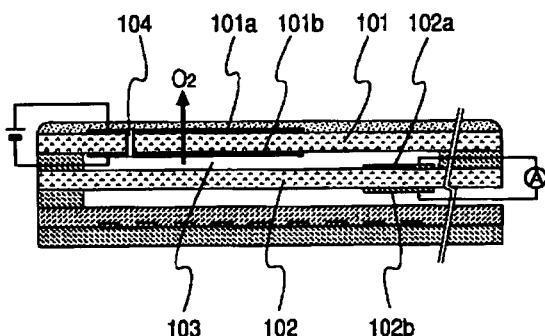
【図11】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 水谷 圭吾
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(72)発明者 牧野 太輔
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内
(72)発明者 斎藤 利孝
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内